

# MOCVD 生长的 InGaN 薄膜中的相分离\*

陆 曙 童玉珍 陈志忠 秦志新 于彤军 胡晓东 张国义

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 宽禁带半导体研究中心, 北京 100871)

**摘要:** 利用 X 射线衍射(XRD)测量用 MOCVD 生长的 InGaN 样品, 观察到 InN 相. 通过 X 射线衍射理论, 计算得到 InN 相在 InGaN 中的含量. 通过退火和变化生长条件发现 InN 相在 InGaN 薄膜中的含量与生长时 N<sub>2</sub> 载气流量、反应室压力和薄膜中存在的应力有关. 进一步的分析表明 InGaN 合金中出现 InN 相的主要原因是相分离.

**关键词:** 相分离; InGaN; InN; XRD; MOCVD

**PACC:** 6475; 6100F

**中图分类号:** TB312.8      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2004)03-0279-05

## 1 引言

InGaN 的直接带隙宽度随着其 In 组分的变化可以从 2.0eV 连续变化到 3.5eV<sup>[1]</sup>, 基本上覆盖了整个可见光波段, 还包含了部分紫外波段, 是理想的短波长发光材料之一. 近几年来, 尽管以 InGaN 为基的超高亮度蓝光、绿光 LED 和短波长激光器已成功实现商业化<sup>[2-4]</sup>, 但 InGaN 材料的许多性质还有待深入研究, 如相分离现象、发光机理等.

由于 InGaN 材料体系中有混溶隙(miscibility gap)存在, 使得 InGaN 的生长困难. 在采用各种不同的实验技术(分子束外延(MBE)<sup>[5]</sup>、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[6]</sup>、氢化物蒸汽气相外延(HVPE)<sup>[7]</sup>)生长的 InGaN 中都观察到了明显的相分离(phase separation)现象. 最近又有研究表明在发光二极管中的相分离与发光二极管高发光效率有关联<sup>[8]</sup>. 混溶隙的理论研究也有一些报道, Stringfellow 在文献[9]中通过分析和计算得到 InGaN 发生相分离的最高临界温度( $T_c$ )约为 1200°C. 在通常的生长温度(800°C或更低)下, 生长出来的稳定的 InGaN 中 In 的含量不会超过 10%. 文献[10, 11]也报道过不同的临界温度. 尽管如此, 在很多实验中<sup>[5, 6]</sup>,

在 780~ 800°C 的生长温度下, 重复得到了含 In 量高达 30% 的 InGaN 样品而没有观测到相分离现象. 这表明相分离的机制和影响相分离的因素并不十分清楚, 理论计算表明应力可能是一个主要影响因素<sup>[12]</sup>.

我们利用 X 射线衍射仪观测了 MOCVD 法生长的 InGaN 合金, 发现了分离的 InN 相; 并通过计算 XRD 摇摆曲线的 InN(0002)和 InGaN(0002)的积分强度之比测得 InN 相在 InGaN 合金中的含量, 计算中考虑了 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 合金中不同 In 组分对衍射强度的影响; 并对部分样品进行了退火研究, 发现 InN 相含量与样品的生长条件有很大关系.

## 2 实验

InGaN 样品由 MOCVD 法制备, 大致过程为: 蓝宝石衬底依次采用四氯化碳、丙酮和无水乙醇清洗, 再用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>(3:1)的腐蚀液腐蚀抛光, 用蒸馏水彻底清洗后低压抽干表面; Ga 和 N 源分别为三甲基镓(TMGa)和高纯氨, 载气为高纯氮气. 首先把衬底加热到 1150°C, 氢气下高温处理, 然后衬底温度降到 550°C 生长 GaN 缓冲层(约 25nm), 其后, 将衬底温度升到 1060°C 左右外延生长 GaN

\* 国家高技术研究发展计划(编号: 2001AA313110)及国家自然科学基金(批准号: 60276010)资助项目

陆 曙 男, 1977 年出生, 硕士研究生, 主要研究 InGaN 材料的发光机制和其中的相分离现象.

2003-03-17 收到, 2003-06-06 定稿

薄膜, 厚度为  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ; 温度降低到  $750 \sim 1060^\circ\text{C}$  进行  $\text{InGaN}$  薄膜外延生长, 其中  $\text{In}$  源为三甲基铟 ( $\text{TMI}$ ),  $\text{Ga}$  和  $\text{N}$  源不变, 载气可以选择氢气或氮气. 在我们所进行的实验中,  $\text{TMGa}$  的流量为  $1.9 \sim 14.5 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $\text{TMI}$  的流量为  $7.4 \sim 24 \mu\text{mol}/\text{min}$ ,  $\text{V}/\text{III}$  族流量比率在  $2000 \sim 10000$  之间.  $\text{GaN}$  的生长速率约为  $1.2 \mu\text{m}/\text{h}$ ,  $\text{InGaN}$  的生长速率为  $0.25 \sim 0.30 \mu\text{m}/\text{h}$ .  $\text{InGaN}$  层中  $\text{In}$  组分改变可以通过控制载气的流速、 $\text{TMI}$  和  $\text{TMG}$  的流量比和生长温度等实验条件来实现.

使用高分辨的 XRD (Philips, X'Pet MRD) 仪器测量  $\text{GaN}$  和  $\text{InGaN}$  的外延层. 对  $\text{InN}$  (0002) 和  $\text{InGaN}$  (0002) 峰测量摇摆曲线时, 使用对接收器狭缝  $\theta = 2^\circ$  双晶单色仪. 退火在常规的退火炉中进行, 电炉丝加热,  $\text{N}_2$  气氛, 温度为  $750^\circ\text{C}$ .

### 3 结果和讨论

生长温度为  $800^\circ\text{C}$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的典型  $2\theta$  扫描

如图 1 所示. 除了有两个分别对应于  $\text{GaN}$  (0002) 和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) 的衍射峰外, 在  $31.2^\circ$  还能观察到一个比  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) 的强度要弱很多, 但是较明显的  $\text{InN}$  (0002) 的衍射峰. 由  $\text{InGaN}$  (0002) 衍射峰相对于  $\text{GaN}$  (0002) 峰的移动, 利用 Vigard 定理, 可以计算得到  $\text{In}$  组分. 结果表明测试样品的  $\text{In}$  组分在  $0.10 \sim 0.32$  之间.

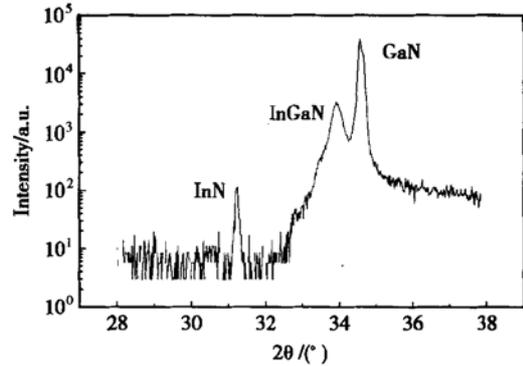


图 1 生长温度为  $800^\circ\text{C}$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的典型  $2\theta$  扫描曲线  
Fig. 1  $2\theta$  scan pattern of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  epilayer grown at  $800^\circ\text{C}$

表 1  $\text{InN}$  和  $\text{GaN}$  的结构参数

Table 1 Structural parameters of  $\text{InN}$  and  $\text{GaN}$

	Peaks	$\theta$	$L$	$F_{\text{Ga}}$	$F_{\text{In}}$	$F_{\text{N}}$	$F$	$I$
$\text{InN}$	(0002)	15.53	25.12		40.24	4.4	80.51	$9.0 \times 10^5$
	(0004)	32.73	4.78		30.41	2.79	59.31	$9.1 \times 10^4$
$\text{GaN}$	(0002)	17.3	19.9	23.1		4.13	46.33	$1.7 \times 10^5$
	(0004)	36.5	3.82	17.2		2.58	33.01	$1.66 \times 10^4$

根据 X 射线衍射理论, 衍射峰值强度可以用如下公式表述:

$$I(hkl) = I_0 |F(hkl)|^2 MVLN^2 e^{-2M} \quad (1)$$

其中  $I_0$ ,  $|F(hkl)|^2$ ,  $M$ ,  $V$ ,  $L$ ,  $N$ ,  $e^{-2M}$  分别为 X 射线入射强度、晶胞的结构因子、多重因子、晶胞体积、洛伦兹偏振因子、单位体积的单胞数和温度因子.

所以, 可以由公式 (1) 得到,  $\text{InN}$  和  $\text{InGaN}$  的衍射强度比为:

$$\frac{I_{\text{InN}}}{I_{\text{InGaN}}} = \frac{R_{\text{InN}}}{R_{\text{InGaN}}} \times \frac{n_{\text{InGaN}}}{n_{\text{InN}}} \quad (2)$$

其中  $R$  表示对 X 射线的衍射强度系数;  $n$  是单位体积内晶胞数. 计算中, 我们取  $a_{\text{GaN}} = 0.3186 \text{nm}$ ,  $c_{\text{GaN}} = 0.5178 \text{nm}$ ;  $a_{\text{InN}} = 0.35446 \text{nm}$ ;  $c_{\text{InN}} = 0.57034 \text{nm}$ . 考虑到生长温度为  $800^\circ\text{C}$ , 假设  $\text{InGaN}$  中原子均匀排列, 所以  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的结构常数可以

粗略地写成:

$$F = xF_{\text{InN}} + (1-x)F_{\text{GaN}} \quad (3)$$

这样计算得到  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) X 射线衍射峰强度系数和组分  $x$  的关系, 如图 2 所示.

图 3 是  $x = 0.18$  的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  材料  $\text{InN}$  (0002) 和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) 的摇摆曲线. 我们通过对回摆曲线积分来计算  $\text{InN}$  和  $\text{InGaN}$  这两个峰各自的衍射强度  $I$  的比值, 然后利用公式 (2) 得出分离的  $\text{InN}$  相在  $\text{InGaN}$  中所占的比例. 按这样的方法, 根据 X 射线衍射结果, 对实验中的所有样品进行了计算, 结果如表 2 所示.

从表 2 中可以看出, 当  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  的  $x$  值在  $0.1 \sim 0.32$  之间时,  $\text{InN}$  相的含量在  $0.088\% \sim 3.396\%$  之间. 当  $x$  小于  $0.1$  时,  $\text{InGaN}$  薄膜中没有发现独立的  $\text{InN}$  相.

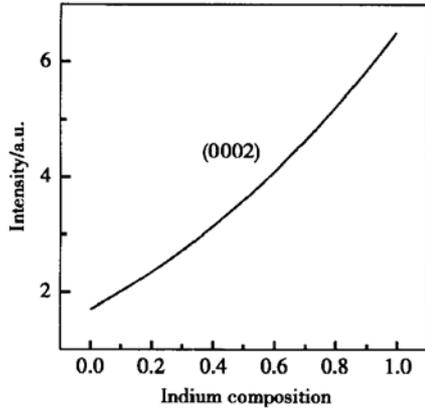


图 2 (0002) 方向上  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  对 X 射线衍射强度系数  
Fig. 2 Coefficients of relative XRD intensity of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002)

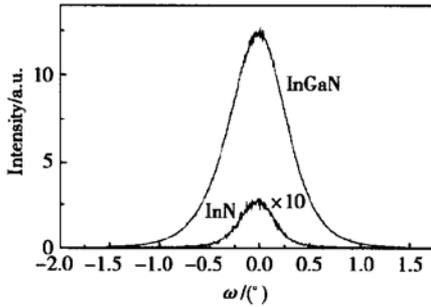


图 3  $\text{InN}$  (0002) 峰和  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) 峰 X 射线摇摆曲线  
Fig. 3 Rocking curves of  $\text{InN}$  (0002) peak and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0002) peak

表 2  $\text{InN}$  相含量计算结果

Table 2 Results of ratio of  $\text{InN}/\text{InGaN}$

样品号	$x$	$\text{InN}/\text{InGaN}$ ratio/%	生长温度/ $^{\circ}\text{C}$
N 1047	0.177	1.069	800
N 1048	0.110	1.485	800
N 1051	0.156	0.975	800
N 1052	0.320	0.574	750
# 787	0.110	1.738	1060
N 1226	0.280	1.102	800
N 1228	0.260	3.396	800
N 1229	0.280	0.136	800
N 1113	0.120	1.16	800
N 1035	0.190	0.088	800
N 1036	0.270	0.442	780
N 1037	0.100	0.485	820

根据表 2 结果, 比较以上样品的生长条件发现:

(1) 随着生长温度的降低(从 800 到 750 $^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  样品中  $x$  的取值可以从 0.1 升高到 0.32. 但是,  $\text{InN}$  相的含量却没有明显的变化规律.

(2)  $\text{InN}$  相和  $\text{InGaN}$  相的比例随  $\text{N}_2$  流量的增大而增大, 如图 4 所示. 这表明  $\text{N}_2$  能加强相分离的实现, 也表明这一  $\text{InN}$  相是在生长过程中产生的.

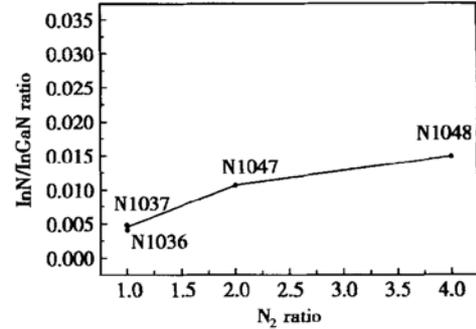


图 4  $\text{N}_2$  流量和  $\text{InN}/\text{InGaN}$  相的比例的关系  
Fig. 4  $\text{InN}/\text{InGaN}$  ratio as a function of  $\text{N}_2$  flow rate

(3) 随着反应室气压的升高,  $\text{InN}$  相的含量先升高, 然后又降低, 结果如图 5 所示.

为了进一步研究出现  $\text{InN}$  相的原因, 对部分样品进行了退火实验, 然后比较退火前后  $\text{InN}$  峰和  $\text{InGaN}$  峰的强度, 结果列于表 3.

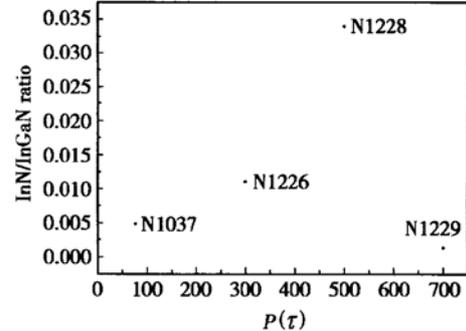


图 5 反应室压力和  $\text{InN}/\text{InGaN}$  相的比例的关系  
Fig. 5  $\text{InN}/\text{InGaN}$  ratio as a function of operation pressure

表 3  $\text{InGaN}$  样品退火前后 X 射线衍射测量结果

Table 3 Ratio of  $\text{InN}/\text{InGaN}$  of  $\text{InGaN}$  alloys as-grown and annealed

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 样品 $x$	XRD 的 $\text{InN}$ 峰和 $\text{InGaN}$ 峰的强度比		
	退火前	30min 退火/%	10h 退火/%
0.10	0	0.56	0.49
0.14	~ 0	0.49	0.82
0.16	0.001	0.72	0.92
0.31	~ 0	0.80	0.59

从表 3 中看出, 退火加大了  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  中  $\text{InN}$  相的含量. 考虑到退火可以显著消除材料内部的应

力,而经过退火的样品都出现了 InN 峰,说明 InN 相的出现可能是由于旋结线分解,而应力抑制了相分离的发生. 30min 和 10h 的退火相比较, InN 相的含量变化不大,可能的原因是 30min 的退火已经把多余的应力释放掉了.

InGaN 合金中出现 InN 相的可能原因主要有:

(1) In 原子聚集在一起形成滴,在这些 In 滴的周围容易聚集一些被打开键的 N 原子,这样就在局部形成了 InN 的成分;从图 6 所示样品# 787 的 X 射线衍射图中,可以看到有一个非常强的 In 滴的衍射峰,而对应的 InN 相的峰却并不显著,这说明 InN 相主要不是由于 In 滴的存在而导致的.

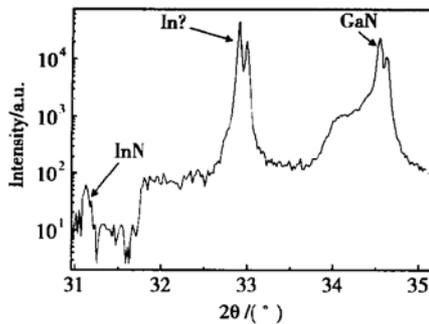


图 6 # 787 样品的 X 射线衍射图

Fig. 6  $2\theta$  scan pattern of sample # 787

(2) 存在组分的涨落. 由于 MOCVD 生长 In-GaN 是一个动态热力学非平衡过程,易使合金的成分不均匀. 但是由组分涨落导致的 InN 相的含量不应该随样品退火有增大的变化. 而上述退火实验结果表明,退火明显改变了 InN 相的含量. 所以样品分离出来的 InN 相不是组分涨落造成的.

(3) 在生长的时候,可能会形成 In 原子有序分布的状态,这样一种相有序的状态,也会表现出来有 InN 的衍射峰. 但该现象缺乏实验基础,而且应随组分变化有明显的变化规律,前面实验数据显然不支持该观点.

(4) 由于相分离而产生的. 无论是实验还是理论计算都表明了 InGaIn 合金存在相分离,并通过退火引起应力释放对 InN 相含量的影响,进一步说明了出现 InN 相是由于相分离的结果.

## 4 结论

本文通过 X 射线衍射对用 MOCVD 生长的 In-

GaN 薄膜进行了测量. 结果发现 In 组分大于 0.1 的 InGaIn 合金中存在 InN 相,并计算了 InN 相的含量. 发现 In 组分在 0.1~0.32 之间的  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  薄膜,其 InN 相的含量在 0.09%~3.40% 之间. 并根据样品中 InN 相的含量与样品生长条件的比较分析发现, InN 相和 InGaIn 相含量的比值随  $\text{N}_2$  流量的增大而增大,随着反应室压力的升高, InN 相的含量先是升高,然后又有一个降低的过程. 进一步的退火实验证实应力的存在抑制了 InN 相的出现,随着退火导致应力的释放,观测到了不同程度的 InN 相. 通过分析认为, InGaIn 合金中出现 InN 相主要原因是相分离的结果.

## 参考文献

- [ 1 ] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: A review. *J Vac Sci Technol B*, 1992, 10: 1237
- [ 2 ] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, et al. Superbright green In-GaN single-quantum-well-structure light-emitting diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 24: L1332
- [ 3 ] Nakamura S, Senoh M, Naghama S, et al. InGaIn-based multi-quantum-well-structure laser diodes. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: L74
- [ 4 ] Nakamura S, Senoh M, Nagahama S, et al. InGaIn/GaN/Al-GaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: L1568
- [ 5 ] Singh R, Doppalapudi D, Moustakes T D, et al. Phase separation in InGaIn thick films and formation of InGaIn/GaN double heterostructures in the entire alloy composition. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(9): 1089
- [ 6 ] El-Masry N A, Piner E L, Liu S X, et al. Phase separation in InGaIn grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(1): 40
- [ 7 ] Sato Y, Sato S. Hydride vapor phase epitaxy of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  thin films. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 4295
- [ 8 ] Tran C A, Karlicek R F Jr, Schurman M, et al. Phase separation in InGaIn/GaN multiple quantum wells and its relation to brightness of blue and green LEDs. *J Cryst Growth*, 1998, 195: 397
- [ 9 ] Ho I H, Stringfellow G B. Solid phase immiscibility in GaInN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(18): 2701
- [ 10 ] Elyukhin V A, Nikishin S A. Internal strain energy of  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$  ternary solid solutions of cubic modification. *Semicond Sci Technol*, 1996, 11(6): 917
- [ 11 ] Van Schilfgaarde M, Sher A, Chen A B. Theory of AlN, GaN, InN and their alloys. *J Cryst Growth*, 1997, 178: 8
- [ 12 ] Tong Yuzhen, Chen Yingyong, Zhang Guoyi. Miscibility calculation of InGaIn alloy. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(7): 646 (in Chinese) [童玉珍, 陈英勇, 张国义. In-GaN 混溶隙的计算. *半导体学报*, 2000, 21(7): 646]

## Phase Separation of InGaN Films Grown by MOCVD\*

Lu Shu, Tong Yuzhen, Chen Zhizhong, Qin Zhixin, Yu Tongjun,  
Hu Xiaodong and Zhang Guoyi

(State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Reseach Center for  
Wide Gap Semiconductors, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** One isolated InN peak is found by X-ray diffraction(XRD) measurement in InGaN films grown by MOCVD. By measuring the ratio of the integrated intensities of InN (0002) peak to that of InGaN (0002) peak in X-ray rocking curves, the inclusion of InN phase in InGaN layers is calculated. It is also found that the flow rate of N<sub>2</sub> carrier gas, operation pressure, and the stress in the films strongly affected the InN inclusion in InGaN. More analysis show that the results of phase separation is the main cause of isolated InN phase in InGaN films.

**Key words:** phase separation; InGaN; InN; XRD; MOCVD

**PACC:** 6475; 6100F

**Article ID:** 0253-4177(2004)03-0279-05

---

\* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China(No. 2001AA313110), and National Natural Science Foundation of China(No. 60276010)

Lu Shu male, wase born in 1977, master graduate. His research is in luminescence mechanisms and phase separation of InGaN materials.

Received 17 March 2003, revised manuscript received 6 June 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics